

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年10月15日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-317049

出 願 人

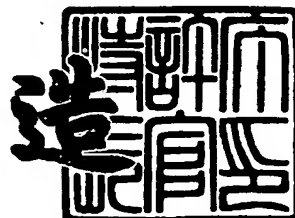
Applicant(s):

株式会社デンソー

2001年11月26日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3103327

【書類名】 特許願

【整理番号】 N-75830

【提出日】 平成13年10月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 27/12

【発明の名称】 ガスセンサ素子

【請求項の数】 1

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

 【氏名】 杉山 富夫

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

 【氏名】 木全 岳人

【特許出願人】

 【識別番号】 000004260

 【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【代理人】

 【識別番号】 100079142

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 高橋 祥泰

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 特願2000-373363

 【出願日】 平成12年12月 7日

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 009276

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0105519

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガスセンサ素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸素イオン導電性の固体電解質体と該固体電解質体の被測定ガス側面に設けられた被測定ガス側電極と、基準ガス側面に設けられた基準ガス側電極とよりなるガスセンサ素子において、

上記被測定ガス側電極は多孔質の電極保護層で覆われており、

かつ上記電極保護層は下記の条件において、限界電流密度が基準ガス側電極の面積を基準として $0.04 \text{ mA/mm}^2 \sim 0.15 \text{ mA/mm}^2$ となるように構成されていることを特徴とするガスセンサ素子。

ここに条件とは、被測定ガス中の酸素濃度 0.1% 、測定温度、素子温（検知部被測定ガス側電極側素子表面温度） 600°C 以上、被測定ガス側電極－基準ガス側電極間に対する印加電圧 0.5 V （被測定ガス側から基準ガス側へ向けて酸素ポンピング）である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】

本発明は、自動車エンジン等の内燃機関の燃焼制御に利用されるガスセンサ素子に関する。

【0002】

【従来技術】

自動車エンジンの燃焼制御のために、排気系に設けるガスセンサには、以下に示すときガスセンサ素子が設置される。

このガスセンサ素子は、酸素イオン導電性の固体電解質体と該固体電解質体の被測定ガス側面に設けられた被測定ガス側電極と、基準ガス側面に設けられた基準ガス側電極とよりなる。

また、被測定ガス側電極は多孔質の電極保護層で覆われ、上記基準ガス側電極と対面するよう基準ガス室が設けてある。更に、ガス濃度検知可能な温度まで速やかに昇温可能となるようにヒータを設けることもある。

【0003】

【解決しようとする課題】

上記電極保護層の役割は被測定ガスの熱や被毒物質から電極を保護することにある。

その他に、被測定ガス側電極上で被測定ガス中のHCとCOと、基準ガス側電極から送られた酸素が十分に反応できるように、被測定ガスの拡散を律速させる役割も担っている。

【0004】

被毒物質からの保護を重視して電極保護層を設けると、被測定ガスが電極保護層を通り難くなるため、ガスセンサ素子の応答性が低下するおそれがある。

しかしながら、応答性を重視して電極保護層を設けた場合は、被毒物質の電極保護層通過を防止できずに電極の被毒によってガスセンサ素子の出力が低下し、素子耐久性の低下を招くおそれがある。

【0005】

ところで、被測定ガス側電極上に設けた電極保護層については、従来、例えば特開昭60-228955号、特開平8-5603号に記載されたような製造方法等が知られている。

【0006】

前者については、ガスセンサ素子の検知部、ヒータ部の両面に多孔質層を設けることにより、ガスセンサ素子の焼成時の反りを防止するという製造特許である。

【0007】

後者は、ガスセンサ素子焼成の際に固体電解質体との焼成収縮率を合わせ込んで、素子の反り防止をはかり、所望の気孔率を有する電極保護層を形成するための製造特許で、電極保護層用の原料と、電極保護層の比表面積を規定している。

しかしながら、双方共に確実な応答性の確保と耐久性の両立は難しく、より優れたガスセンサ素子が求められている。

【0008】

また、特開平10-221287号に記載されたようなガス透過気孔を形成す

る構造体を設けたガスセンサ素子が知られているが、このものについても、確実な応答性の確保と耐久性の両立は難しかった。

【 0 0 0 9 】

本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、応答性と被毒し難く耐久性に優れたガスセンサ素子を提供しようとするものである。

【 0 0 1 0 】

【課題の解決手段】

請求項 1 に記載の発明は、酸素イオン導電性の固体電解質体と該固体電解質体の被測定ガス側面に設けられた被測定ガス側電極と、基準ガス側面に設けられた基準ガス側電極とよりなるガスセンサ素子において、

上記被測定ガス側電極は多孔質の電極保護層で覆われており、

かつ上記電極保護層は下記の条件において、限界電流密度が基準ガス側電極の面積を基準として $0.04 \text{ mA/mm}^2 \sim 0.15 \text{ mA/mm}^2$ となるように構成されていることを特徴とするガスセンサ素子にある。

ここに条件とは、被測定ガス中の酸素濃度 0.1%，測定温度、素子温（検知部被測定ガス側電極側素子表面温度）600℃以上、被測定ガス側電極－基準ガス側電極間に対する印加電圧 0.5 V（被測定ガス側から基準ガス側へ向けて酸素ポンピング）である。

【 0 0 1 1 】

本発明において最も注目すべきことは、上述した条件下において、限界電流密度が $0.04 \text{ mA/mm}^2 \sim 0.15 \text{ mA/mm}^2$ となるように構成された電極保護層で被測定ガス側電極を覆ったことにある。

限界電流密度が 0.04 mA/mm^2 未満である場合は、被測定ガス中に含まれる被毒物質により多孔質の電極保護層が目詰まりし、被測定ガスが通過しがたくなり、ガスセンサ素子の応答性悪化が早い時期に生じることとなる。

【 0 0 1 2 】

0.15 mA/mm^2 より大である場合は、被測定ガス中に含まれる被毒物質が電極保護層を通過しやすくなるため、電極が目づまりしてセンサ出力が得られなくなるおそれがある。

なお、上記検知部とは、ガスセンサ素子において実質的にガス濃度測定にかかわる部分を指しており、被測定ガス側電極や基準ガス側電極を設けた近傍である。

【 0 0 1 3 】

次に、本発明の作用、効果につき説明する。

本発明にかかるガスセンサ素子は、基準ガス側電極と被測定ガス側電極との間に流れる酸素イオン電流によって、被測定ガス内の酸素濃度を検出するよう構成されている。

【 0 0 1 4 】

本発明においては、上述した条件の下において、両電極間に流れる酸素イオン電流による限界電流密度が上述の範囲内にあるような電極保護層を設けてあるため、被測定ガス中の被毒物質による保護層の目詰まりが生じ難く、耐久性に優れたガスセンサ素子を得ることができる。

【 0 0 1 5 】

更に被測定ガスもほどよく電極保護層を通過することができるため、被測定ガス中の酸素濃度が急激に変化するような状態であっても、酸素濃度の変化に追従した出力を得ることが可能なガスセンサ素子を得ることができる（後述する図5，図6参照）。

なお、本発明にかかるガスセンサ素子は被測定ガス中の酸素濃度を起電力にて測定する素子である。

【 0 0 1 6 】

以上、本発明によれば、応答性と被毒し難く耐久性に優れたガスセンサ素子を提供することができる。

【 0 0 1 7 】

【発明の実施の形態】

実施形態例

本発明の実施形態例にかかるガスセンサ素子につき、図1～図8を用いて説明する。

図1に示すごとく、本例のガスセンサ素子1は、酸素イオン導電性の固体電解

質体 1 1 と該固体電解質体 1 1 の被測定ガス側面に設けられた被測定ガス側電極 1 5 と、基準ガス側面に設けられた基準ガス側電極 1 6 とよりなる。上記被測定ガス側電極 1 5 は多孔質の電極保護層 1 7 で覆われており、かつ上記電極保護層 1 7 は下記の条件において限界電流密度が基準ガス側電極の面積を基準として $0.04 \text{ mA/mm}^2 \sim 0.15 \text{ mA/mm}^2$ となるように構成されている。

【 0 0 1 8 】

ここに条件とは、被測定ガス中の酸素濃度 0.1%，測定温度、素子温（検知部被測定ガス側電極側素子表面温度） 600°C 以上、被測定ガス側電極 1 5 - 基準ガス側電極 1 6 間に対する印加電圧 0.5 V（被測定ガス側から基準ガス側へ向けて酸素ポンピング）である。

なお、本例のガスセンサ素子 1 は自動車エンジンの燃焼制御に用いるため、排気系に設置され排ガス中の酸素濃度を検出する。

【 0 0 1 9 】

以下、詳細に説明する。

まず、ガスセンサ素子 1 の構造について説明すると、図 1、図 2 に示すごとく、固体電解質体 1 1 と該固体電解質体 1 1 に隣接して設けられた基準ガス室形成用のスペーサ 1 2 と、該スペーサ 1 2 に隣接して設けられたヒータ 1 3 よりなる。

【 0 0 2 0 】

上記ヒータ 1 3 は、絶縁基板 1 4 5、発熱体 1 9 を設けたヒータ基板 1 4 とよりなり、発熱体 1 9 に対して外部電源から通電するためのリード部 1 9 9、リード端子 1 9 8 が設けてある。リード部 1 9 9 - リード端子 1 9 8 間はスルーホール 1 4 0 により電氣的に接続されている。

【 0 0 2 1 】

固体電解質体 1 1 の一方の面には被測定ガス側電極 1 5 が設けてあり、該電極 1 5 を覆うように電極保護層 1 7 が設けてある。

他方の面には基準ガス側電極 1 6 が設けてあり、該電極 1 6 は基準ガス室 1 2 0 に対面する。

上記被測定ガス側電極 1 5 及び基準ガス側電極 1 6 に対して電氣的導通がとら

れた出力取出し用のリード部 151, 161 及び端子 152, 162 は固体電解質体 11 に設けてある。

またリード部 161 と端子 162 はスルーホール 110 により電氣的に接続されている。

上記スペーサ 12 はコ字状の窓が設けてあり、この窓の部分と上記絶縁基板 145 によって基準ガス室 120 が形成される。

【0022】

次に、ガスセンサ素子 1 の製造方法について説明する。

まず、固体電解質体 11 用のグリーンシートを得る。

ジルコニアとイットリアとを所定の粒度に調整する。

ジルコニアを 94.0 mol%, イットリアを 6.0 mol% に分取し、更にこの混合粉末に対して 0.15 重量部の SiO_2 と 2.0 重量部の Al_2O_3 を分取して、ポットミルにて、所定時間粉碎混合する。得られた粉碎混合物に、有機溶媒としてエタノールとトルエンの混合溶液、バインダーとしてポリビニルブチラール、可塑剤としてディブチルフタレートを加え、スラリーとする。

【0023】

上記スラリーをドクターブレード法によるシート成形を行い、厚さ 0.2 mm の未焼成ジルコニアシートを得る。

得られたシート成形体を 5×70 mm の長方形に切断し、基準ガス側電極 16 のリード部 161 を端子部 162 に接続するためのスルーホール 110 を必要箇所設けた。

【0024】

次に、ジルコニアが添加された Pt ペーストを用いて被測定ガス側電極 15, 基準ガス側電極 16, リード部 151, 161 及び端子部 152, 162 用の印刷部をスクリーン印刷により設けた。

以上により、固体電解質体 11 用のグリーンシートを得た。

【0025】

次に、スペーサ 12, 絶縁板 145, ヒータ基板 14 用のアルミナグリーンシートを得る。

所定の粒度に調整したアルミナをポットミルにて、所定時間混合する。有機溶媒としてエタノールとトルエンとの混合溶液、バインダーとしてポリビニルブチラール、可塑剤としてディブチルフタレートを加え、スラリーとする。

次に、上記スラリーに対し、ドクターブレード法によるシート成形を行い、厚さ0.4mmの未焼成のアルミナシートを得る。

【0026】

得られたシート成形体を5×70mmの長方形に切断したものを3枚準備する。2枚はそのまま用いて、ヒータ基板14用、絶縁基板145用のシートに用いる。1枚は2×67mmの切り込みを設けて、スペーサー12用のシートに用いる。

また、特にヒータ基板14用はリード部199と端子部198を接続するためのスルーホール140を必要箇所に設け、またアルミナ入りPtペーストを用いて発熱体19、リード部199、端子部198用の印刷部をスクリーン印刷により設けた。

【0027】

次に、電極保護層17用のグリーンシートを得る。

所定の粒度のアルミナを（ただし、上記ヒータ基板用14等に用いた原料よりは粒径の大きなものを使用する）ポットミルにて、所定時間混合する。有機溶媒としてエタノールとトルエンとの混合溶液、バインダーとしてポリビニルブチラール、可塑剤としてディブチルフタレートを加え、スラリーとする。

上記スラリーに対し、ドクターブレード法によるシート成形を行い、厚さ0.2mmの未焼成のアルミナシートを得る。これを5×30mmの長方形に切断し、電極保護層17用のグリーンシートを得た。

【0028】

最後に、各グリーンシートを熱圧着法で図2に示すような順序で積層一体化して、1500℃で1時間焼成した。

これにより、図1、図2に示すときガスセンサ素子1を得た。

【0029】

このガスセンサ素子1による被測定ガス中の酸素は次のような原理から検出で

きる。

図3はガスセンサ素子1の模式図である。

固体電解質体11の両面に被測定ガス側電極15と基準ガス側電極16とが設けてあり、両電極15、16間に対して外部電源31から電圧を印加する。

【0030】

これにより、被測定ガス中の酸素が電極保護層17を経由して被測定ガス側電極15に到達し、ここにおいて酸素イオンとなる。

酸素イオン32は固体電解質体12を経由して基準ガス側電極16に到達し、ここにおいて酸素イオン32は再び酸素にもどる。

このプロセスにおいて流れる酸素イオン電流を回路30に設けた電流計33で測定する。

【0031】

ところで、上記構造のガスセンサ素子1の電極15、16間に電圧を加えた場合、電流は図4に示すごとき挙動を示す。

図4の線図では電圧が上昇しても電流が殆ど変わらない領域があり、この領域での電流値を限界電流と呼び、この時の回路33に流れる電流を基準ガス側電極の面積で割った値を限界電流密度と呼ぶ。

なお、本例では電圧は0.5Vの印加であるため、図4に示すごとく、丁度両電極15、16に流れる電流は限界電流の値に等しくなる。

そして、この限界電流は酸素濃度に比例して変化する。電圧が0.5Vであれば通常のエンジン排気系においては、両電極15、16に流れる電流は限界電流の値に等しくなる。

【0032】

次に、本例のガスセンサ素子1の性能評価を行なった。

上記製造方法に基づいて多数のガスセンサ素子を作製し、限界電流密度と応答性との関係について測定、その結果を図5に記載した。

測定方法は以下に記載した通りである。

まず、各素子を通常の自動車用排ガスセンサと同様にアセンブリに組み込み、これを評価用サンプルとして用いた。

【 0 0 3 3 】

評価用サンプルを被測定ガス（酸素濃度 0.1%，ガス温度 600℃）に曝し、ガスセンサ素子の温度（検知部被測定ガス側電極側素子表面温度）を 650℃とした。この状態で、前述の検出原理に基づいて実施した。

両電極間に 1V/100秒で 1Vまで電圧を挿引し、評価した。0.5Vでの限界電流値を基準ガス側電極の面積で割った値を限界電流密度とした。

また、応答性については、評価用サンプルを自動車エンジン実機の排気管に取付け、排ガス温度 400℃、素子温度 550℃にて、リッチ→リーンの電圧変化に対する 63%応答で評価した。

【 0 0 3 4 】

同図によれば、限界電流密度が 0.04 mA/mm^2 未満の場合は応答性が非常に悪く、限界電流密度がこの値以上となると応答性が良好になることが分かった。

【 0 0 3 5 】

次に、上記評価用サンプルをエンジン実機を利用する耐久ベンチにて排ガス温度 600℃、素子温度 650℃にて、100時間排ガスに曝し、耐久試験を実施した。その際、エンジン用燃料にはオイル成分を 1リットルあたり 0.7cc 添加した。

その後、上述と同様の応答性を評価し、耐久前に応答性に関する変化率を求め、耐久前の評価サンプルの限界電流密度に対し、整理し、図 6 にかかる結果を得た。

【 0 0 3 6 】

同図によれば、応答性変化率は限界電流密度が 0.04 mA/mm^2 未満の場合、 0.15 mA/mm^2 より大である場合、共に大きく、応答性変化率が優れているのは限界電流密度が $0.04 \text{ mA/mm}^2 \sim 0.15 \text{ mA/mm}^2$ の範囲内にある場合であることが分かった。

【 0 0 3 7 】

このように、本例にかかるガスセンサ素子 1 は、電極 15、16間に流れる酸素イオン電流による限界電流密度が上述の範囲内にあるような電極保護層 17を

設けてあるため、被測定ガス中の被毒物質による保護層の目詰まりが生じ難く、耐久性に優れたガスセンサ素子を得ることができ、更に被測定ガスもほどよく電極保護層を通過することができるため、被測定ガス中の酸素濃度が急激に変化するような状態であっても、酸素濃度の変化に追従した出力を得ることが可能となる。

【0038】

以上、本例によれば、応答性と被毒し難く耐久性に優れたガスセンサ素子を提供することができる。

【0039】

また、これとは別に上記電極保護層17の性質を調査するため、上記グリーンシートを単体で1500℃、1時間焼成して試験体を作成した。

この試験体について、マイクロメーターで厚みを測定し、水銀圧入法にて平均細孔径を、そしてブレン透過測定法によるガス透過速度を測定した。なお、この透過速度については、以下に示したKozeny-Carman式を適用して求めた。

【0040】

$$u = \left\{ \varepsilon^2 / (1 - \varepsilon)^2 \right\} \left\{ \Delta P / \mu S_v^2 L k \right\}$$

u: 透過速度(cm/sec),

ε : サンプルの空隙率,

ΔP : 圧力差(g/cm²),

μ : 空気の粘性係数(poise),

S_v : 固体体積基準の比表面積(cm²/cm³),

L: サンプル厚み(cm),

k: Kozeny定数=5

【0041】

以上の結果、上記電極保護層17は、厚み160μm、平均細孔径2600オングストローム、透過速度0.3cm/sec・atmであった。

【0042】

さらに、各種の電極保護層を準備して、上述と同様の測定を行った。出発原料を変え、上記と同様の手順で厚みが異なり、また平均細孔径（気孔率）の異なる

電極保護層を複数準備し、積層用と試験用とに供した。

【0043】

試験用の電極保護層については、上記と同様にして電極保護層の性質を調べた。

この測定結果を図8に記載した。

図8は、縦軸がガス透過速度、横軸が厚みである。また、各データは平均細孔径と気孔率で整理した。なお、気孔率は水銀圧入法で評価した。

厚みが厚くなるほど、平均細孔径が小さくなるほどガス透過速度が低下する。

【0044】

また、上記積層用の電極保護層から上述した手順と同様にしてガスセンサ素子を作成した。このガスセンサ素子の限界電流密度 $0.04 \text{ mA/mm}^2 \sim 0.15 \text{ mA/mm}^2$ の範囲内を満たすためにはガス透過速度は $0.03 \text{ cm/sec} \cdot \text{atm}$ から $1.5 \text{ cm/sec} \cdot \text{atm}$ の範囲であるが、厚さについては厚い程熱マスが大となり早期活性に不利となり、また薄い方についてはシートの取り扱い性との制約を受けるので、膜厚としては上記ガス透過速度を満たす膜厚 $100 \sim 250 \mu\text{m}$ のものを使うことが好ましい。

【0045】

なお、本例にかかるガスセンサ素子とは異なる構成であっても、電極保護層が上述の条件を満たすように構成されていれば、本例と同様の効果を得ることができる。

図7に示すごときガスセンサ素子3は、固体電解質体12の一方の面に被測定ガスに曝される被測定ガス側電極15を設け、他方の面に基準ガス側電極16を設けてある。被測定ガス側電極15は本例と同様に多孔質の電極保護層17で覆われている。

【0046】

基準ガス側電極16は別の固体電解質体21によって覆われており、該固体電解質体21に対し空間部250を設けたヒータ13が設けてあり、空間部250に対面するように電極25が設けてある。

【0047】

電極 15, 16 には電圧計 381 を設けた回路 38 が接続され, 電極 16, 25 間には電源 391 を設けた回路 39 が接続されている。

電源 391 から電圧を印加することで, 空間 250 中にある酸素が電極 25 上でイオン化し, 電極 16 近傍へ運ばれる。

【0048】

電極 15 は被測定ガスに曝されているため, 電極 16 と電極 15 と固体電解質体 12 との組み合わせが酸素濃淡起電力式電池として機能し, その起電力を電圧計 381 で測定することで, 被測定ガス中の酸素濃度がわかる。

この構成のガスセンサ素子 3 においても, 基準となる電極の方式は異なるが, 検出原理は起電力測定に実施されるものであるため, 本例と同様の効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施形態例における, ガスセンサ素子の断面説明図。

【図 2】

実施形態例における, ガスセンサ素子の斜視展開図。

【図 3】

実施形態例における, ガスセンサ素子の測定原理を示す説明図。

【図 4】

実施形態例における, 印加した電圧, それに伴って生じる電流, また限界電流を示す線図。

【図 5】

実施形態例における, 限界電流密度と応答性との関係を示す説明図。

【図 6】

実施形態例における, 限界電流密度と応答性変化率との関係を示す説明図。

【図 7】

実施形態例における, 異なる構成のガスセンサ素子の断面説明図。

【図 8】

実施形態例における, 電極保護層におけるガス透過速度と厚み, 平均細孔径 (

気孔率) との関係を示す線図。

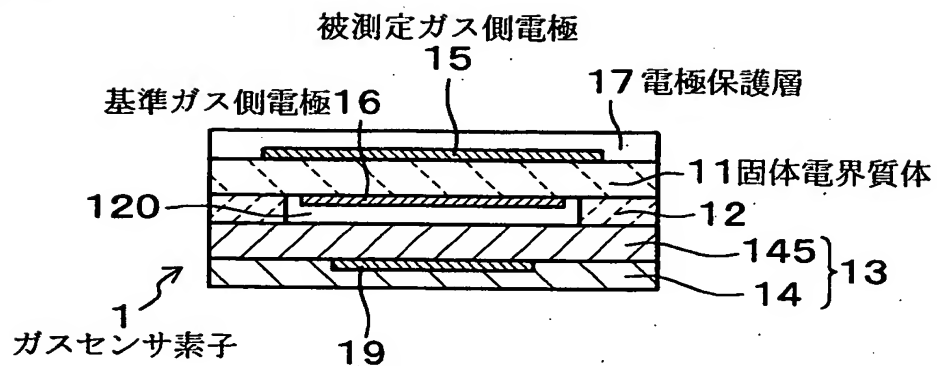
【符号の説明】

- 1 . . . ガスセンサ素子,
- 1 1 . . . 固体電解質体,
- 1 5 . . . 被測定ガス側電極,
- 1 6 . . . 基準ガス側電極,
- 1 7 . . . 電極保護層,

【書類名】 図面

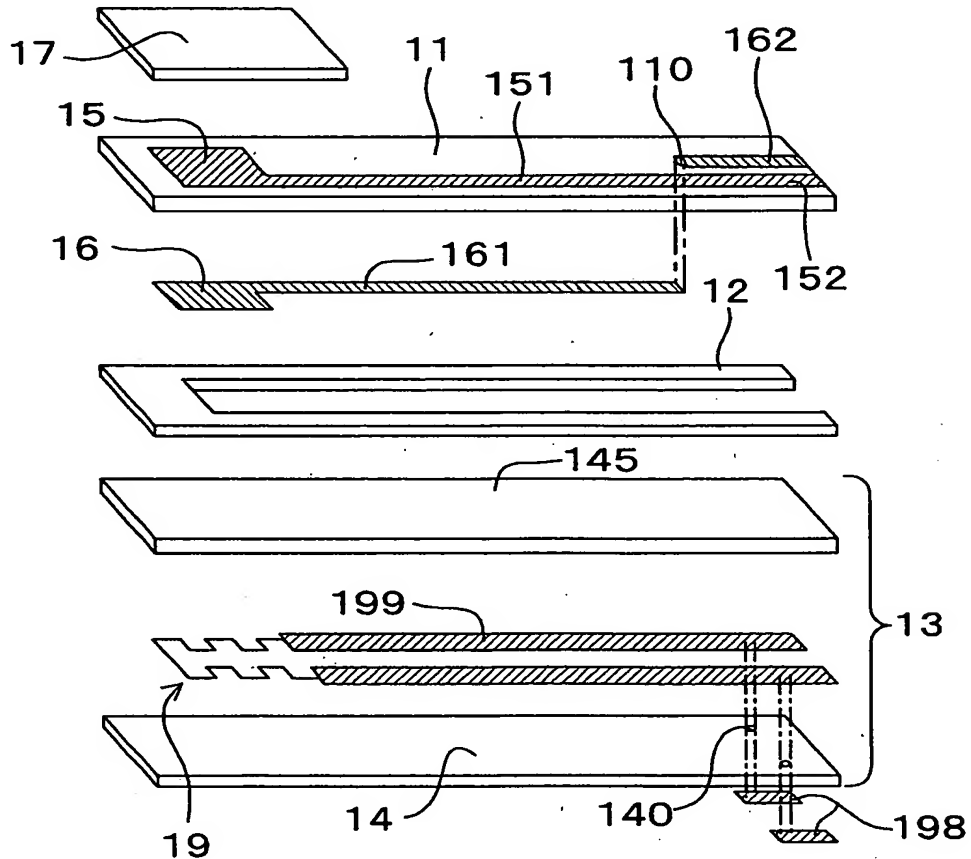
【図1】

(図1)



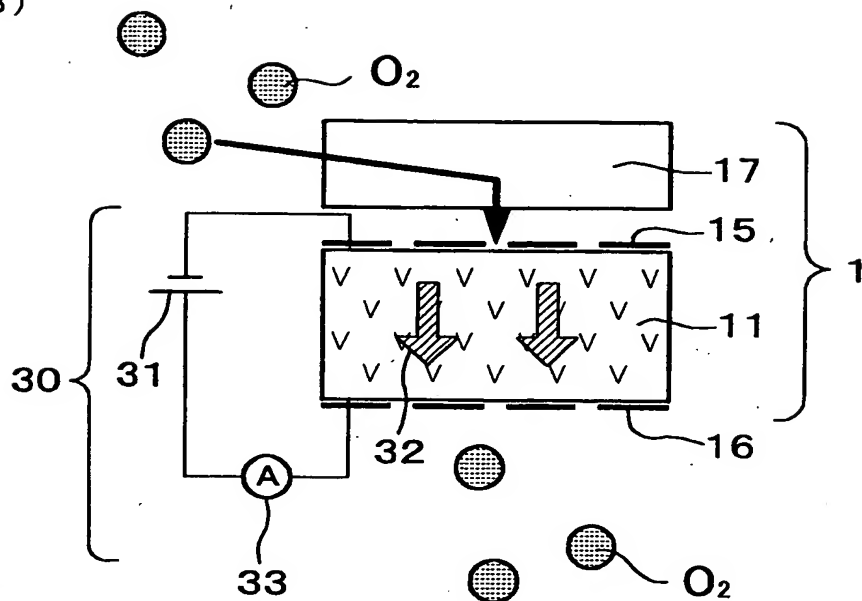
【図2】

(図2)



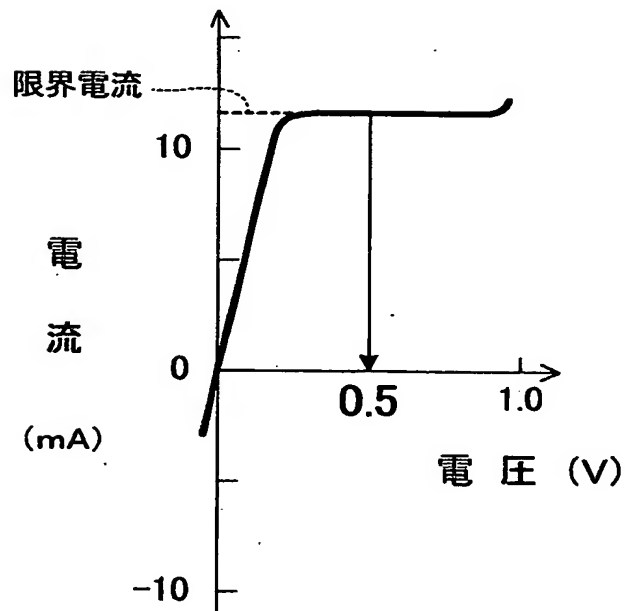
【図 3】

(図 3)



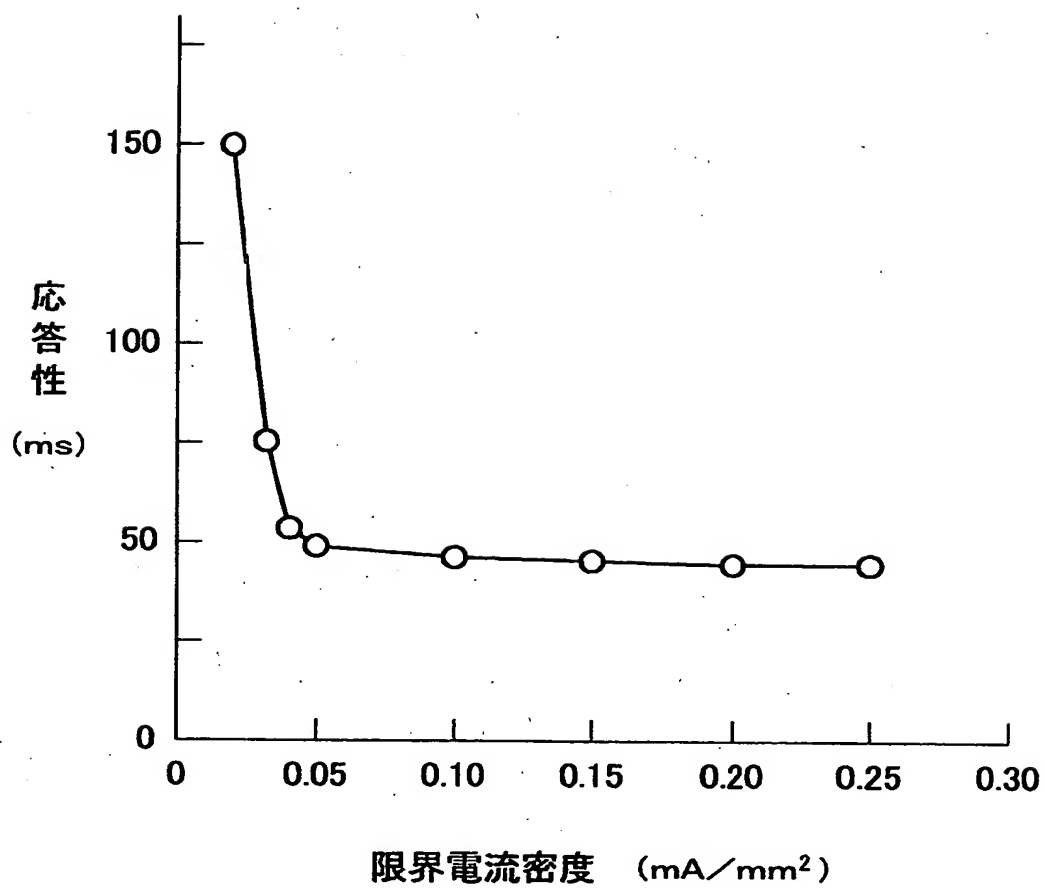
【図 4】

(図 4)



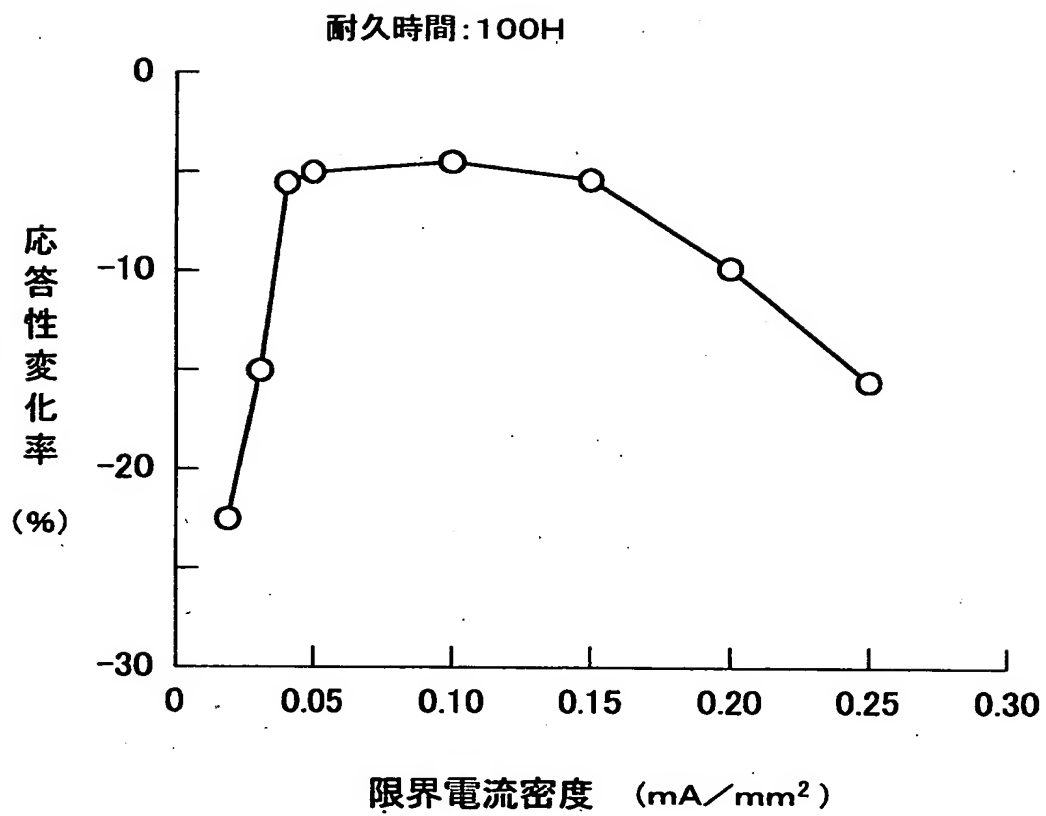
【図 5】

(図 5)



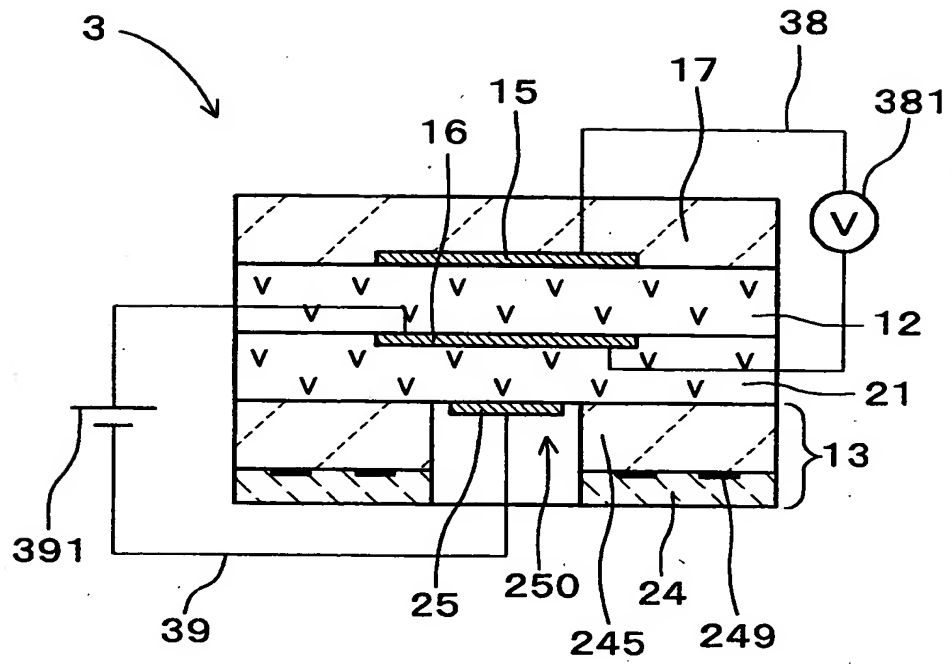
【図6】

(図6)



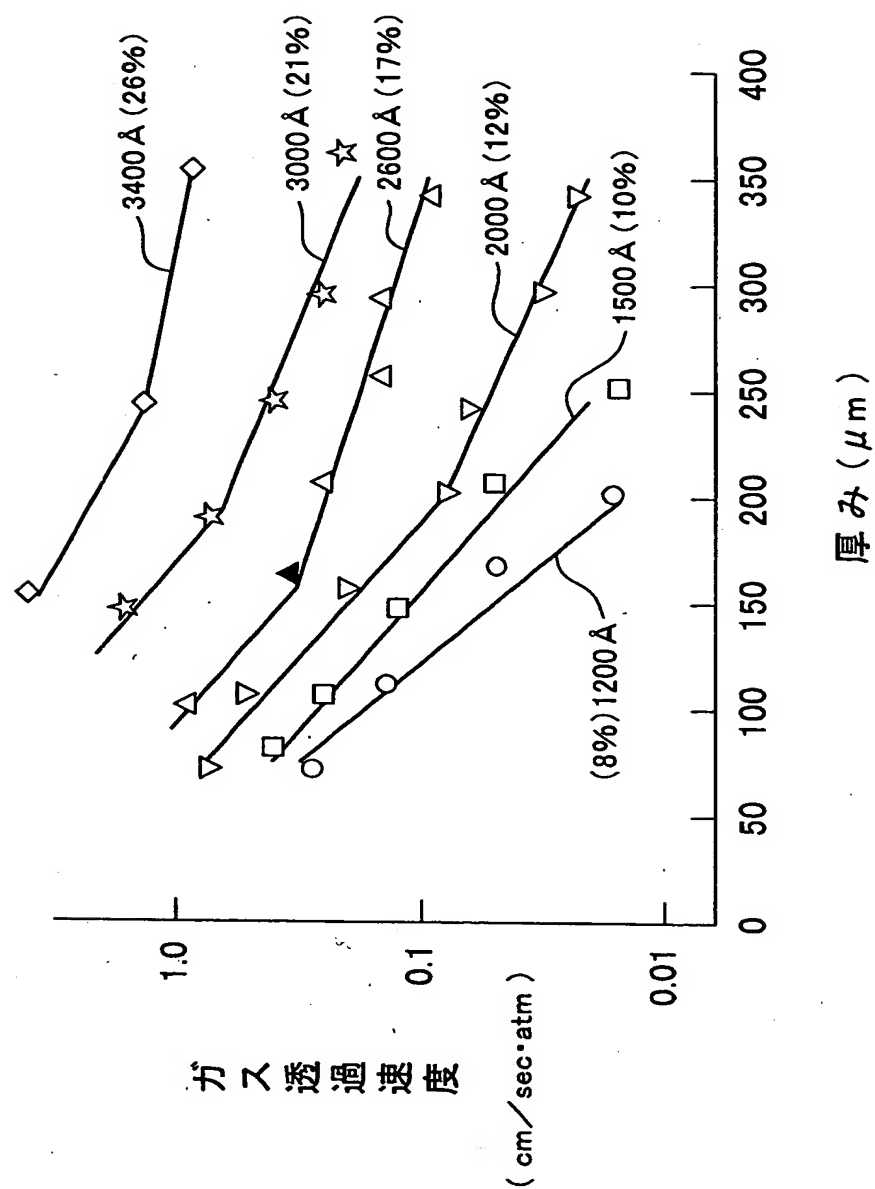
【図 7】

(図 7)



【図 8】

(図 8)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 応答性と被毒し難く耐久性に優れたガスセンサ素子を提供すること。

【解決手段】 酸素イオン導電性の固体電解質体 1 1 と該固体電解質体 1 1 の被測定ガス側面に設けられた被測定ガス側電極 1 5 と、基準ガス側面に設けられた基準ガス側電極 1 6 とよりなり、被測定ガス側電極は多孔質の電極保護層 1 7 で覆われ限界電流密度が基準ガス側電極の面積を基準として 0.04 mA/mm^2 ~ 0.15 mA/mm^2 となるように構成されている。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日 1996年10月 8日
[変更理由] 名称変更
住 所 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
氏 名 株式会社デンソー